

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

ACCESSION NUMBER: 1978-62760A [35] WPIDS Full-text

TITLE: 1-(3-Nitro-5-halophenyl)pyrrolidine-2,5-di one derivs. -
used to treat plants e.g. rice plants.

DERWENT CLASS: C02 D22

PATENT ASSIGNEE(S): (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
JP 53086035	A	19780729	(197835)*		<--
JP 54002257	B	19790205	(197909)		

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1975-13872 19750131; JP 1977-150941
19761229

AB JP 53086035 A UPAB: 19930901

Bactericide for non-medicinal use is composed of 1-(3-nitro-5-halo- phenyl)pyrrolidine-2,5-dione derivative of formula (I) as effective ingredient: In the formula, X = halogen; A = cyclohexylene of formula (II) of cyclohexenylene or methyldene ethylene. Y and Z are or or -CH2-.

Cpds. (I) are prepared by condensing dibasic acid or its anhydride of formula (IV) with anilines of formula (V) (I) are useful for prevention and extermination of diseases of rice plants and various vegetables. (I) being well absorbed from the roots, can be applied into the soil.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭53-86035

⑤Int. Cl.¹ 識別記号
A 01 N 9/22
C 07 D 209/94
C 07 D 491/18 //
(C 07 D 491/18
C 07 D 307/00)

⑥日本分類 厅内整理番号
30 F 371.221 6516-49
30 F 91 6712-49
16 E 62 6736-44
16 E 331 7242-44

⑦公開 昭和53年(1978)7月29日
発明の数 2
審査請求 有

(全 7 頁)

⑧非医療用殺菌剤およびその製造法

⑨特 願 昭52-150941
⑩出 願 昭50(1975)1月31日
特 願 昭50-13872の分割
⑪發明者 加藤寿郎
茨木市桑田町2番1号
同 亀田信行

宝塚市亮布2丁目14番7号

⑫發明者 久田芳夫
川西市大和西3丁目26の1
同 藤浪暉
宝塚市梅野町3番10号
⑬出願人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
⑭代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

テ

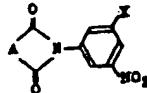
明細書

1. 発明の名称

非医療用殺菌剤およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、Xはハロゲン原子あるいはメチレン基を表わす。)

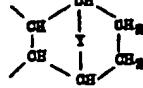
(式中、Zは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキセニレン基あるいはメチリデンエチレン基を表わす。)

で示されるノ- (ヨニトロ-3-ハロゲン-2-フェニル) ピロジシ-2,3-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤。

(式中、Xはハロゲン原子、△は次の一般式)

式



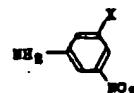
(式中、Zは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキシレン基または次の一般式



(式中、△は特許請求の範囲第1項に記載と同じ意味を有する。)

で示される二塩基酸またはその無水物と一般式

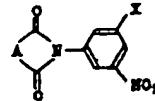


(式中、Xは特許請求の範囲第1項に記載

と同じ意味を有する。】

で示されるアニリン類とを脱水結合させて、

一般式



〔式中、△およびエは前述と同じ意味を有する。〕

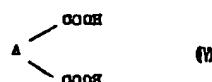
で示されるノ-（3-ニトロ-5-ハロゲン-2-フェニル）ピロリジン-2-カーボン酸導体を得ることを特徴とする非医療用殺菌剤の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なノ-（3-ニトロ-5-ハロゲン-2-フェニル）ピロリジン-2-カーボン酸導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤およびその製造法に関するものである。

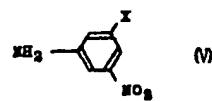
すなわち、本発明は(1)次の一般式(Ⅰ)

で示されるノ-（3-ニトロ-5-ハロゲン-2-フェニル）ピロリジン-2-カーボン酸導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤および(2)次の一般式(Ⅱ)



〔式中、△およびエは前述と同じ意味を有する。〕

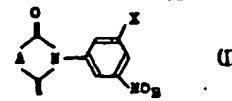
で示される二塩基酸またはその無水物と一般式(Ⅲ)



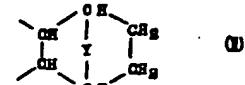
〔式中、エは前述と同じ意味を有する。〕

で示されるアニリン類とを脱水結合させて、一般式(Ⅳ)

特開昭53-86035(2)



〔式中、エはハロゲン原子、△は次の一般式(Ⅰ)〕



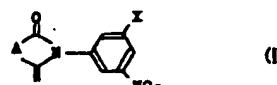
〔式中、エは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。〕

で示されるシクロヘキシレン基または次の一般式(Ⅲ)



〔式中、エは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。〕

で示されるシクロヘキセニレン基あるいはメチリデンエチレン基を表わす。〕



〔式中、△およびエは前述と同じ意味を有する。〕

で示されるノ-（3-ニトロ-5-ハロゲン-2-フェニル）ピロリジン-2-カーボン酸導体を得ることを特徴とする非医療用殺菌剤の製造法である。

ノ-フェニルピロリジン-2-カーボン酸導体のうちノ-（3-カーボン-ハロゲン-2-フェニル）ピロリジン-2-カーボン酸導体が特異的な殺菌作用を有することとは、本発明者らによる特公昭67-13633号公報により公知となっているが、その後の詳細な検討により、これらの化合物はマメ科、クサ科およびナス科の植物に高濃度で、した場合、しばしば葉斑を生じたり、生育抑制作用を示したりすることが明らかとな

った。したがって同系統化合物の使用場面より
び使用時期が限定されるという欠点があった。
かかる観点より、本発明者は各種植物に葉害
を示さないで作物の病害防除に卓抜した効果を
有する化合物の探索に鋭意努力した。その結果、
本発明化合物が上記化合物類の3,5-位のハ
ロゲン原子の一方をニトロ基で置き換えたもの
であるが、病害防除効果は全く変わらず、植物に
対する葉害が全く認められないという驚くべき
性質を有することが判明した。本発明化合物は
全て新規合成化合物であり、その病害防除効果
がきわめて優れ、しかも作物に対し全く害作用
を示さない事実は過去の知見から全く予想され
得なかつたことであり、またその効果は農業上
きわめて有用であることは言うまでもない。さて、
本発明化合物の病害防除効果についてさらに
詳しくは種のいもち病、紋枯病、こまね病、
はか病、小枝病、各種ソウシ類の霜病、
うどんこ病、灰色かび病、炭疽病、霜枝病、
黒斑病、葉かび病、立枯病、苗立枯病、葉
病、

であることを示している。

本発明の(1)は前述した新知見に基づいて完成
されたもので、一般式(1)で示される1-(3-
ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-
2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有す
ることを特徴とする新規有用殺菌剤である。

本発明の(2)はその製造法に関するものであり、
本発明の(1)においては、一般に一般式(1)で示さ
れる二塩基酸またはその無水物と当量の一般式
(1)で示されるアニリン類とを無溶媒で、あるいは
は適当な溶媒たとえばトルエン、キシレン、エ
チルベンゼン、イソブロピルベンゼン、シメン、
タロルベンゼン、シクロヘキサン、メチルイ
ソブチルケトン等、好ましくはキシレンの存在
下に加熱すれば脱水環化が起り目的物が得られ
る。反応温度が130°C以下では一般に反応速度
が著しく低下するが、適当な塩基性触媒たとえ
が酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチル
アミン、ピリジン、2,6-ジメチルアニリン、
2,6-ジエチルアニリン、ピコリン、2-メ

チルセチルオクタジン等、好ましくはトリエチルアミ
ンを添加すれば少なくとも110°C以上では容易
に反応が進む。さらに低温度で反応を行なわせ
る必要のある場合には、一般式(1)で示される二
塩基酸の無水物と一般式(1)で示されるアニリ
ン類とを適当な溶媒、たとえばベンゼン、トル
エン、キシレン、ローハキサン、イソブロピル
エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、
酢酸エチル、タロルベンゼン、リグロイン、好
ましくはトルエン中で反応させ、中間体である
二塩基酸のモノアニリド誘導体を生成させ、こ
れに適当な脱水剤たとえば無水酢酸、テオニル
クロリド、アセチルクロリド、三塩化リン等好
ましくは無水酢酸を作用させれば、110°C以下
でも容易に脱水環化が進み目的物を収率よく得
ることができる。

以下合成の実施例をあげて本発明をさらに詳
細に説明するが本発明化合物の出発原料の種類、
反応条件はこれらのみに限定されることはなく、
広い範囲で変更が可能であることはいうまでも
ない。

以上の事実は本発明化合物が農園業作物の殺
菌剤としてきわめてすぐれた性質を有する薬剤

であることを示している。

本発明の(1)は前述した新知見に基づいて完成
されたもので、一般式(1)で示される1-(3-
ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-
2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有す
ることを特徴とする新規有用殺菌剤である。

本発明の(2)はその製造法に関するものであり、
本発明の(1)においては、一般に一般式(1)で示さ
れる二塩基酸またはその無水物と当量の一般式
(1)で示されるアニリン類とを無溶媒で、あるいは
は適当な溶媒たとえばトルエン、キシレン、エ
チルベンゼン、イソブロピルベンゼン、シメン、
タロルベンゼン、シクロヘキサン、メチルイ
ソブチルケトン等、好ましくはキシレンの存在
下に加熱すれば脱水環化が起り目的物が得られ
る。反応温度が130°C以下では一般に反応速度
が著しく低下するが、適当な塩基性触媒たとえ
が酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチル
アミン、ピリジン、2,6-ジメチルアニリン、
2,6-ジエチルアニリン、ピコリン、2-メ

チルセチルオクタジン等、好ましくはトリエチルアミ
ンを添加すれば少なくとも110°C以上では容易
に反応が進む。さらに低温度で反応を行なわせ
る必要のある場合には、一般式(1)で示される二
塩基酸の無水物と一般式(1)で示されるアニリ
ン類とを適当な溶媒、たとえばベンゼン、トル
エン、キシレン、ローハキサン、イソブロピル
エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、
酢酸エチル、タロルベンゼン、リグロイン、好
ましくはトルエン中で反応させ、中間体である
二塩基酸のモノアニリド誘導体を生成させ、こ
れに適当な脱水剤たとえば無水酢酸、テオニル
クロリド、アセチルクロリド、三塩化リン等好
ましくは無水酢酸を作用させれば、110°C以下
でも容易に脱水環化が進み目的物を収率よく得
ることができる。

以下合成の実施例をあげて本発明をさらに詳
細に説明するが本発明化合物の出発原料の種類、
反応条件はこれらのみに限定されることはなく、
広い範囲で変更が可能であることはいうまでも
ない。

実施例 / 製造法の一般操作法

a) 3, 6-エンドメチレンシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸 9.2g と 3-クロロ-3-ニトロアニリン 8.6g を 50mL ナスフラスコに仕込み、5 分間 200~250 °C に加熱した。冷後、反応マスをエタノール-トルエン混合粗塩より再結晶して、ヨー-(3-クロロロ-3-ニトロフェニル)-3, 6-エンドメチレンシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシイミド 13.4g を得た。
mp 188.5~191.0 °C

b) 3, 6-エンドオキソシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸 9.3g、3-クロロロ-3-ニトロアニリン 8.6g、トリエチルアミン 0.1g をエタノール-トルエン混合粗塩を付した 200mL フラスコに仕込み、5 分間攪拌蒸溜させた。反応終了後、減圧下にキシレンを留去し、得られた残渣をエタノール-トルエン混合粗塩より再結晶して、ヨー-(3-クロロロ-3-ニトロフェニル)-3, 6-エンドオキソシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシイミド 11.5g を得た。
mp 144.0~146.5 °C。

特開昭53-86035 (4)

ニル)-3, 6-エンドオキソシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシイミド 14.3g を得た。
mp 131.0~132.0 °C

c) 水 3, 6-エンドオキソシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸 8.6g、ヨー-(3-クロロロ-3-ニトロアニリン 8.6g) およびトルエン 100mL を 200mL フラスコに仕込み、2 時間 50~60 °C で攪拌した。析出した上記ジカルボン酸のモノアミド体を伊集し乾燥した後、100mL フラスコに無水酢酸 7.5g、酢酸ナトリウム 0.5g と共に仕込み、1 時間 70~80 °C で攪拌した。後反応液を大量の水にあけ、析出した結晶を伊集し、減圧下に乾燥させた。粗結晶をエタノール-トルエンより再結晶して、ヨー-(3-クロロロ-3-ニトロフェニル)-3, 6-エンドオキソシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシイミド 11.5g を得た。
mp 144.0~146.5 °C。
上記製造法に従って合成し得られた結果を

第 1 表に示す。ただし化合物番号 2, 3 および 4 は a) の方法、化合物番号 5 および 6 は b) の方法、化合物番号 7 は c) の方法で合成した。

第一表

ジカルボン酸側	アニリン環	化 合 物 番 号	化学構造式	收率 (%)	物理定数 mp°C	元素分析値(%)			
						C	H	N	O
		1		88	131.0~132.0	計 52.10 実 52.02	3.48 3.60	8.18 8.38	10.98 10.98
		2		83	188.5~191.0	計 56.17 実 56.26	4.09 4.00	8.74 8.73	11.03 11.14
		3		71	148.0~151.5	計 52.43 実 52.43	3.83 3.87	8.74 8.75	11.05 10.93
		4		85	181.0~184.0	計 56.52 実 56.46	3.69 3.41	8.77 8.88	11.12 11.20
		5		79	178.5~181.5	計 63.77 実 63.83	3.03 3.11	7.63 7.68	21.76 21.70

このようにして得られた本誘導化合物を実際に使用する際には、他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また殺菌剤として使いやすくするために粗体と混合して使用することができ、通常の形態、たとえば粉剤、水和剤、乳剤、油剤、粒剤、錠剤、煙霧剤、エアーゾール等のいずれとしても使用することができる。

さらに他の薬剤と混合して使用することができ、たとえば、カスガマイシン、0,0-ジエチル-0-ベンジルホスホロチオレート、0,0-ジメチル-0-(3-メチル-2-ニトロフェニル)ホスホロチオエート、メチルアルシン酸鉄、ジネップ、マラシン、ジメトエート、1,2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-テオウレイト)ベンゼン、CAT、HAC、DOPA等と混合して使用することができ、いずれも各單剤の防除効果を減ずることはない。したがって、2種以上の内務省または総軍の同時防除が可能であり、農業以外の殺菌または防護剤とも混合して使用することも可能である。

次に本誘導剤の配合例をあげ、以上の実験を説明する。

配合例1 油剤

化合物(4)5部とクレータフ乳とをよく粉砕混合すれば、主剤含有量30%の殺菌剤を得る。使用に際してはそのまま散布してもよく、浸漬処理してもよい。

配合例2 水和剤

化合物(4)5部、緩衝剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩系)3部と珪藻土5部をよく粉砕混合すれば、主剤含有量30%の水和剤を得る。使用に際しては水で希釈して散布してもよく、浸漬処理してもよい。

配合例3 乳剤

化合物(5)5部、ジメチルスルホキシド20部、キシレン20部および乳化剤(ポリオキシエチレンフェニルフェノールエーテル系)10部を混和すれば、主剤含有量30%の乳剤を得る。使用に際してはそのまま噴霧してもよく、水で希釈して散布してもよい。

配合例4 液剤

化合物(1)5部、クレー93.5部および結合剤(ボリビコルアルコール系)1.5部をよく粉砕混和し、水で練り合せたのち造粒乾燥すれば、主剤含有量5%の粒剤を得る。使用に際してはそのまま散布する。

配合例5 複合粉剤

化合物(1)1.5部、D,L-オージメチル-β-(3-メチル-4-ニトロフェニル)オスマロチオエート2.5部およびクレー9.5部をよく粉砕混和すれば主剤含有量5%の粉剤を得る。使用に際してはそのまま散布しない。

本発明化合物は前述のように、本発明者による特公昭47-13433号公報記載のR-(3,5-ジクロロフェニル)コハク酸イミドと比較して植物病原菌に対する効果は勝るとも劣らず、かつ作物に対する害作用が著しく軽微で実用上すぐれた防除薬剤であることを以下の実例で説明する。

実施例2 稲モンガレ病防除効果-1

†-木幹に栽培した稻(品種:近畿33号)が草丈60cm程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈してノボット器ノ10mlずつ散布した。4時間後、露天培地培養の本病菌(*Follicularia sasakii*)の菌糸片(直径5mm)を稻の葉鞘に接種して25°Cの恒温器に静置した。

さらに4日後、発病した病斑長を測定して、発病度を求めたところ第2表のような結果を得た。

調査基準および発病度の計算法

発病を全く認めないもの………指数0

10mm以下の中斑を認めるもの………指数1

10~30mm………指数2

30mm以上………指数4

$$\text{発病度} = \frac{0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 4 \times n_4}{n \times x \times (調査基準数)} \times 100$$

$$(n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4)$$

第2表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	発病度(%)
本発明化合物	1000	0
1	1000	0
2	1000	0
3	1000	0
4	1000	0
5	1000	0
对照例 R-(3,5-ジクロロ フェニル) コハク酸イミド 5.0%水和剤	1000	0
無処理	-	100.0

実施例3 稲モンガレ病防除効果-2

†-木幹に栽培した稻(品種:近畿33号)が草丈60cm程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈してノボット器ノ10mlずつ散布した。散布7日後、露天培地培養の本病菌(*Follicularia sasakii*)の菌糸片(直径5mm)を稻の葉鞘に接種して25°Cの恒温器に静置した。

さらに4日後、発病した病斑長を測定して発病度を求めた。結果は第3表に示した。なお、調査基準および発病度の計算法は実施例2と同じである。

第3表

化合物番号	有効成分濃度(ppm)	発病度(%)
本発明化合物	1000	0
1	1000	0
2	1000	0
3	1000	0
4	1000	0
5	1000	0
対照例 R-(3,5-ジクロロ フェニル) コハク酸イミド 5.0%水和剤	1000	5.0
対照例 ネオアソジン 4.5%液剤	(1000倍希釈)	35.5
無処理	-	100.0

-----市販殺菌剤

実施例4 インダン菌核病防除効果

†-木幹に第1本葉期になるまで栽培したインダン(品種:大正金時)に水和剤形態の供試薬剤を1株/10mlずつ散布した。散布7日後、露天培地の本病菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)

の薬液片を初生葉に張りつけ接種して、20℃で多湿恒温器に入れた。3日後に発病した病葉より発病度を求めたところ第4表の結果を得た。

第4表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)
本発明化合物1	1000	0
	500	0
	250	0
	125	0
	1000	0
	500	0
	250	0
	125	0
对照例	1000	0
	500	0
	250	2.5
	125	10.0
無効薬	-	100.0

実験4 作物に対する薬試験

供試作物および品種

キュウリ(久留米高麗玉型)、トマト(世界一)

インゲン(大正金時)、ダイズ(東原早生牧豆)

ナス(千両ナス)、タバコ(ブライトイエロー)

供試概要

種 種 キュウリ、インゲン、ダイズ

多 種 トマト、ナス、タバコ

試験方法

播種および移植した鉢植えの植物が供試できるまで生育した時、水和剤溶液の供試薬液を1鉢50mlずつ散布した。数日後、ビニールハウスで栽培を続けて20日後に葉害の有無および程度を観察した。

葉害程度の基準

程度

— 異状なし

± 詳因不明の軽い異状がわずかにある。

△ 0.1%以下に葉害による異状がある。

○ 1/4~1/2に

△ 1/2以上に

■ 全体に

第5表

供試薬液	有効成分量 (ppm)	葉害の程度				
		トマト	インゲン	ダイズ	ナス	タバコ
本発明化合物1	2000	-	-	±	±	-
	1000	-	-	-	-	±
	500	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-
	2000	±	-	-	-	-
	1000	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-
対照例	2000	±	±	±	±	±
	1000	±	±	±	±	±
	500	±	±	±	±	±
	250	±	-	+	+	+
	無効薬	-	-	-	-	-